

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 4 月 24 日 (24.04.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/033255 A1

(51) 国際特許分類: B32B 27/00, C09J 109/00,
5/02, C08F 8/46, C09D 109/00, 133/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/10735

(22) 国際出願日: 2002 年 10 月 16 日 (16.10.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2001-318589

2001 年 10 月 16 日 (16.10.2001) JP
特願 2001-374319 2001 年 12 月 7 日 (07.12.2001) JP
特願 2002-90007 2002 年 3 月 27 日 (27.03.2002) JP
特願 2002-107123 2002 年 4 月 9 日 (09.04.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目六番一号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北原 静夫 (KITA-HARA, Shizuo) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸

の内二丁目六番一号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 田中 靖司 (TANAKA, Yasushi) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目六番一号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 林 敦 (HAYASHI, Atsushi) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目六番一号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 内田 幸男 (UCHIDA, Yukio); 〒105-0014 東京都港区芝二丁目五番一〇号 サニーポート芝 1005 内田特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITE MOLDING WITH ADHESIVE COMPOSITION LAYER COMPRISING CONJUGATED DIENE POLYMER HAVING CYCLIC STRUCTURE, AND COATING MATERIAL

(54) 発明の名称: 環化構造含有共役ジエン重合体からなる接着剤組成物層を有する複合成形体、およびコーティング剤

(57) Abstract: A composite molding comprising a base and an adherend made of a material different from the base, the base and the adherend being bonded to each other through a layer of an adhesive composition comprising as the main component either (i) a conjugated diene polymer having cyclic structures which has a degree of cyclization of 30 to 95% and (ii) a modified conjugated diene polymer having cyclic structures which has an α, β -ethylenically unsaturated carboxylic acid compound incorporated therein through addition and has a degree of cyclization of 30 to 95%; and a coating material containing a modified conjugated diene polymer having cyclic structures which has an α, β -ethylenically unsaturated dicarboxylic acid anhydride incorporated therein through addition and in which the degree of cyclization is from 30 to 95%, the amount of the acid anhydride incorporated through addition is 0.1 to 10 wt.%, and the amount of acid anhydride groups (I) incorporated through addition is 60 wt.% or more based on the total amount of the groups (I) and dicarboxylic acid groups (II) formed by hydrolysis of the acid anhydride groups.

[続葉有]

WO 03/033255 A1



(57) 要約:

(i) 環化率が30～95%である環化構造含有共役ジエン重合体、または、(ii) α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物が付加した、環化率が30～95%である変性環化構造含有共役ジエン重合体を主成分として含む接着剤組成物の層を介して、基体と、基体とは異なる材料からなる被着体とが接着された複合成形体；並びに、 α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物が付加した、環化構造含有共役ジエン重合体であって、環化率が30～95%であり、該酸無水物の付加量が0.1～10重量%であり、かつ付加された酸無水物基(I)および該酸無水物基が加水分解して形成されたジカルボン酸基(II)の総量に対する(I)の割合が60重量%以上である変性環化構造含有共役ジエン重合体を含有するコーティング剤。

明細書

環化構造含有共役ジエン重合体からなる接着剤組成物層を
有する複合成形体、およびコーティング剤

技術分野

本発明は、内部に環化構造を有する共役ジエン重合体を主成分として含む接着剤組成物の層を介して、基体と、該基体を構成する材料とは異なる材料からなる被着体とが複合されてなる複合成形体に関する。さらに、本発明は、内部に環化構造を有し、ジカルボン酸無水物で変性された共役ジエン重合体を含むコーティング剤に関する。

背景技術

基体と、該基体を構成する材料とは異なる材料からなる被着体とを接着するには、困難を伴うことが多い。

例えば、炭化水素ポリマー、特に、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系樹脂の成形品は、金属や布地などの他の異種材料と組み合わせて、自動車、家庭電気製品、建築材料などに使用されている。また、耐食材および軽量構造材として使用されているオレフィン系樹脂も、鋼板・アルミ板などの金属板との積層体として使用されている。しかしながら、ポリエチレンやポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂は、非極性で溶解度パラメーター(sp値)が低いため、鉄・アルミニウムなどの金属、ガラス、セラミックス、布地、極性を有するポリマーなどの異種材料との接着が困難である。

そのため、接着性を向上する目的で、被着体である非極性炭化水素ポリマーおよび異種材料の少なくとも一方について、前処理するかまたはプライマーを塗布するなどの予備処理を行う方法が提案されている。しかしながら、これらの予備処理によっても必ずしも十分な接着強度は得られず、また、被着体の材料組成に依存して接着効果変動し、適用被着体が制約され易い。

被着体の前処理およびプライマー塗布などの予備処理を行わずに、被着体の直

接接着を達成する技術として、塩素含有量20～30重量%の塩素化ポリプロピレンおよびスチレンーエチレンーブチレンスチレンブロック共重合体および水添テルペン樹脂からなる接着層を介して、ポリオレフィン成形品と異種材料とを接着した複合品が提案されている(特公平6-94207号公報)が、一方の被着体であるポリオレフィン成形品がポリエチレンやポリプロピレンなどの結晶性ポリオレフィン樹脂からなる場合は、接着強度が不十分であった。

また、エチレンープロピレンー非共役ジエン共重合体(EPDM)などのオレフィン系ゴム、およびポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂は、非極性で溶解度パラメーター(sp値)が低いため、sp値が高い極性重合体との接着は一般に困難である。特に、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの結晶性炭化水素重合体は、結晶化度が高いため、同程度のsp値を有するものであっても、オレフィン系エラストマーや非結晶性オレフィン系樹脂とは接着が困難である。

オレフィン系ゴムと樹脂組成物などとの接着性を向上させる方法は幾つか報告されている。例えば、EPDM系加硫ゴムの接着面をブラスト処理して粗面とした後、接着剤と熱可塑性樹脂粉末とを付着させ、ポリエステル系エラストマーやポリオレフィン系エラストマーなどと接着する方法(特開平6-47816号公報); 接着相手側の樹脂組成物に、カルボキシ基などを有する化合物やタルクなどを配合する方法(特開平9-131751号公報); 接着相手側の熱可塑性エラストマーに、エチレンと1-オクテンとの共重合体を配合する方法(特開平9-40814号公報); 接着相手側の熱可塑性樹脂に水酸基などの極性基を有するものを用いる方法(特開平8-244068号公報)などが提案されている。しかしながら、これらの方法によっても接着強度は十分ではなく、接着相手側の樹脂なども許容される組成に限られ、実用的ではなかった。

さらに、塩素含有量20～30重量%の塩素化ポリプロピレン、スチレンーエチレンーブチレンスチレンブロックポリマーおよび水添テルペン樹脂からなる接着層を介して、ポリオレフィン成形品と極性基を有する異種材料とを接着した複合品が提案されている(特公平6-94207号公報)。しかしながら、ポリオレフィン成形品が、ポリエチレンやポリプロピレンなどの結晶性ポリオレフィン樹脂からなる場合や、極性基を有する異種材料がポリエチレンテレフタレートやポリメチルメタクリレートなどの比較的 s

p値の低い材料である場合などは接着強度が不十分であった。

ポリアミド樹脂やABS樹脂などの極性樹脂と、イソプレンゴムやエチレンプロピレンゴムなどの加硫ゴムとの接着に、ポリビニルアルコールのアルデヒド変性物とレゾール型フェノール樹脂との混合物を主成分とする接着剤を用いる方法も提案されているが、接着強度が不十分であると同時に、フェノール化合物を使用する点で環境上好ましくないものであった。

一方、天然ゴムや合成イソプレンゴムなどのイソプレン系ゴムは、酸触媒の存在下で容易に環化されることが知られており、そのようにして得られる環化ゴムのコーティング材への適用についても幾つかの報告がなされている。

例えば、低分子量の共役ジエン重合体または共重合体を酸触媒により環化して得られた環化ゴムをビヒクル樹脂とし、必要に応じて可塑剤、分散剤などを配合してなるポリオレフィンフィルムまたは成形品用の印刷インキまたは塗装組成物が提案されている(特開昭51-12827号公報)。

また、ハロゲン化ポリオレフィン、ハロゲン化ゴムおよび環化ゴムの中から選ばれた成分と、テルペン系溶剤を含有する混合溶剤よりなる表面処理剤を用いて、ポリオレフィン樹脂成型品の表面を改質すると、塗装、印刷などの二次加工が容易で付着性のよい表面が得られることが知られている(特開昭51-12827号公報)。

さらに、低分子量ジエン重合体を環化する際に、該重合体としてシス-1,4結合量が高い低分子量イソプレン系重合体に無水マレイン酸またはその誘導体を付加した変性重合体を用いる環化重合体の製造方法が提案されている(特開昭57-145103号公報)。そして、この製法を採用することにより、ポリオレフィン樹脂との接着性や極性樹脂との相溶性に優れ、したがって印刷インキ、塗料などに好適な環化重合体が得られると記載されている。

このように、ポリオレフィン樹脂用の塗料、インキなどの構成成分として、環化構造含有共役ジエン重合体またはその変性重合体を適用することが種々検討されてきた。しかしながら、ポリオレフィン樹脂に対する付着性や密着性の改善効果は十分なものとは言い難く、一層の改良が求められていた。

本発明の目的は、基体と、該基体を構成する材料とは異なる材料からなる被着体、例えば、結晶性炭化水素重合体の成形体と、非結晶性炭化水素重合体の成形体とが、または、炭化水素重合体の成形体と、その他の異種材料からなる成形体とが、または溶解度パラメーター(sp値)が小さい炭化水素重合体と、sp値が大きい重合体とが、予備処理を行わなくとも、強固に接着された複合成形体を提供することにある。

本発明の他の目的は、各種の樹脂および樹脂成形品への密着性に優れたコーティング材を提供することにある。

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定範囲の割合で環化されている共役ジエン重合体を主成分とした接着剤を用いることにより、結晶性炭化水素重合体の成形体と、非結晶性炭化水素重合体の成形体とを強固に接着できること、また、特定範囲の割合で環化されており、かつ、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物が特定量付加した共役ジエン重合体を主成分とした接着剤を用いることにより、(イ)溶解度パラメーター(sp値)の差が大きい、非極性炭化水素重合体の成形体と極性重合体の成形体とを、さらに、(ロ)炭化水素重合体の成形体と炭化水素重合体以外の異種材料からなる成形体とを強固に接着できることを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

かくして、本発明によれば、(i)内部に環化構造を有し、環化率が30～95%である環化構造含有共役ジエン重合体、または(ii) α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物が付加した、内部に環化構造を有する共役ジエン重合体であって、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物の付加量が0.1～20重量%であり、環化率が30～95%である変性環化構造含有共役ジエン重合体を主成分として含む接着剤組成物の層を介して、基体と、該基体を構成する材料とは異なる材料からなる被着体とが接着されてなる複合成形体が提供される。

さらに、本発明によれば、 α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物が付加した、内部に環化構造を有する共役ジエン重合体であって、環化率が30～95%であり、 α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物の付加量が0.1～10重量%であり、かつ付加された酸無水物基(I)および該酸無水物基が加水分解して形成されたジカルボン酸基(II)の総量に対する(I)の割合{(I)/[(I)+(II)]}が60重量%

以上である変性環化構造含有共役ジエン重合体を含有するコーティング剤が提供される。

発明を実施するための最良の形態

1. 複合成形体

本発明の複合成形体は、内部に環化構造を有する共役ジエン重合体を主成分として含む接着剤組成物の層を介して、基体と、該基体を構成する材料とは異なる材料からなる被着体とが接着されて形成されている。

1-1 接着剤組成物

本発明の複合成形体の形成に用いる接着剤組成物は、(i)内部に環化構造を有し、環化率が30～95%である環化構造含有共役ジエン重合体〔以下、環化構造含有共役ジエン重合体(i)〕という]、または(ii) α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物が付加した、内部に環化構造を有する共役ジエン重合体であって、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物の付加量が0.1～20重量%であり、環化率が30～95%である変性環化構造含有共役ジエン重合体〔以下、変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)〕という]を主成分として含む。

ここで、「主成分として含む」とは、接着剤組成物中に環化構造含有共役ジエン重合体(i)または変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)が少なくとも50重量%含まれることをいう。その含有量は、好ましくは75重量%以上である。

環化構造含有共役ジエン重合体は、共役ジエン重合体を公知の方法によって環化反応させて得られるものである。本発明において用いられる環化構造含有共役ジエン重合体(i)および変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)は、特定範囲の環化率で環化されている。ここで、「環化率」は、共役ジエン重合体の不飽和結合量の環化反応による変化率を示す数値であり、Manfred Gordonら、Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 43, No. 2, p. 386 (1951)、Yasuyuki Tanakaら、J. Polymer Science: Polymer Chemical Edition, Vol. 17, p. 3027 (1979)などに記載の方法により、共役ジエン重合体中の環化反応前後の不飽和結合量をそれぞれプロトンNMRで測定することにより求めることができる。具体的には、共役ジエン重合体中の二重結合に由来するプロトンのピーク

面積を環化反応前後でそれぞれ測定し、環化反応前の面積を100としたときに環化反応後の面積の割合(X)、すなわち、環化物中に残存する二重結合の割合を求める。そして、計算式(100-X)により環化率(%)を求めることができる。

本発明に使用する環化構造含有共役ジエン重合体(i)および変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)の環化率は、30~95%、好ましくは50~90%、より好ましくは60~85%である。環化率が小さすぎても、大きすぎても、基体と被着体との接着強度が低下する。

本発明に使用する変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)は、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物が付加した構造を有し、その付加量は0.1~20重量%、好ましくは0.2~10重量%、特に好ましくは0.3~5重量%である。付加量が小さすぎても、大きすぎても、基体と被着体との接着強度が低下する。

変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)の α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物「付加量」は、該重合体(ii)中における、付加されている α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物の重量割合(重量%)であり、該重合体(ii)の酸価から、以下の計算式により求めることができる。

$$\begin{aligned} \text{付加量} &= [\text{酸価} / (\text{水酸化カリウムの分子量} [56.11] \times 1000)] \\ &\quad \times (\alpha, \beta\text{-エチレン性不飽和カルボン酸化合物の分子量} / n) \times 100 \\ (\text{単位: 重量\%, } n: \alpha, \beta\text{-エチレン性不飽和カルボン酸化合物の価数}) \end{aligned}$$

なお、酸価は変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)1グラム当たりの酸を中和するのに必要な水酸化カリウムの重量(ミリグラム)で表され、滴定により求めることができる。

変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)に付加されている α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸化合物は、環化構造含有共役ジエン重合体(i)に対する変性反応によって付加されたものであってもよいし、環化反応を行う前に、予め共役ジエン重合体に変性反応によって付加されたものであってもよいし、または、共役ジエン重合体を得るための重合反応において付加共重合させたものであってもよい。すなわち、変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)を調製するための環化処理および α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸化合物の付加処理の順序は問わない。

従って、本発明に使用する変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)の具体例

としては、(1)環化構造含有共役ジエン重合体(i)に α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物を付加させて得られる付加反応生成物(ii-1)、および(2)共役ジエン重合体に α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物を付加させて得られる付加反応生成物を環化して得られる化合物(ii-2)、および、(3)共役ジエンと α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物との付加共重合体の環化物(ii-3)が含まれる。これらの中でも、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物の付加が容易であるため、環化物に付加させて得られる付加反応生成物(ii-1)および付加反応生成物を環化して得られる化合物(ii-2)が好ましく、前者の付加反応生成物(ii-1)が最も好ましい。

本発明に用いる環化構造含有共役ジエン重合体(i)および変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)を構成する共役ジエン重合体(以下、重合体(a)ということがある)は、共役ジエン単量体単位を主構成単位とする重合体である。重合体(a)には、共役ジエン単量体の単独重合体またはその他の共役ジエン単量体との共重合体、共役ジエン単量体およびこれと共重合可能な単量体との共重合体、および天然ゴムが含まれる。

重合体(a)中の共役ジエン単量体単位の含有量は、好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上、特に好ましくは95重量%以上である。

共役ジエン単量体としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-フェニル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、クロロプレンなどが挙げられる。これらの中でも、1, 3-ブタジエンおよびイソプレンが好ましく、イソプレンが特に好ましい。

重合体(a)は、共役ジエン単量体と、これらと共重合可能な単量体とを共重合したものでよい。共役ジエン単量体と共重合可能な単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-イソプロピルスチレン、p-フェニルスチレン、p-メトキシスチレン、p-メトキシメチルスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、クロロメチルスチレン、2-フルオロスチレン、3-フルオロスチレン、ペンタフルオロスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどの芳香族ビニル化合物；プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン系化合物；アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのニトリル化合物；

エチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどのアクリル化合物；メタクリル酸2-スルホエチル、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などのスルホン酸基含有化合物；などが挙げられ、中でも芳香族ビニル化合物が好ましく、スチレンおよび α -メチルスチレンが特に好ましい。

重合体(a)の重量平均分子量は、GPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ)で測定したポリスチレン換算値で、10,000~800,000が好ましく、30,000~500,000がより好ましく、50,000~300,000が特に好ましい。

重量平均分子量が小さすぎると基体と被着体との接着強度が低下する。逆に、大きすぎると、環化構造含有共役ジエン重合体(i)または変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)を主成分とする組成物の粘度が高くなり、接着剤として塗布する際にムラを生じやすくなる。

環化構造含有共役ジエン重合体(i)および変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)は、共役ジエン重合体または α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物を付加せる共役ジエン重合体を内部環化反応させることによって得られる。共役ジエン重合体を内部環化反応させる方法は、特に限定されず、公知の方法に従い、不活性溶媒中で、環化触媒と共役ジエン重合体とを接触させればよい。

不活性溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカンなどの飽和炭化水素類；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタンなどの脂環式炭化水素類；などが挙げられ、中でも沸点が70℃以上の炭化水素類が好ましい。

環化触媒としては、硫酸；フルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などの有機スルホン酸およびこれらの無水物やエステル化物などの有機スルホン酸化合物；四塩化スズ、四塩化チタンなどのフリーデルクラフツ触媒(ルイス酸)；三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、臭化アルミニウム、五塩化アンチモン、六塩化タングステン、塩化鉄などの金属ハロゲン化物類；エチルアルミニウムジクロライド／ベンジルクロライドのようなアルキルアルミニウムハライド／ハロゲン化炭化水素；などが挙げられる。また、共役ジエン重合体の重合反応に用いられる溶媒をそのまま用いることもできる。こ

の場合は、重合が終了した重合反応液に酸触媒を加えて重合体を環化させる。

環化反応の反応温度、反応時間、環化される重合体と環化触媒との量比などは、目的とする環化率によって決めればよい。一般に、反応温度は、20～200℃が好ましく、50～150℃がより好ましく、80～100℃が特に好ましい。反応時間は1～20時間が好ましく、2～15時間がより好ましく、3～10時間が特に好ましい。

本発明で用いられる変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)を得るためには、(1)上述のように調製した環化構造含有共役ジエン重合体(i)に α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物の付加反応をするか、(2)共役ジエン重合体に α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物の付加反応をし、次いで付加反応生成物を上述のように環化するか、または、(3)共役ジエン単量体と α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物とを付加共重合し、次いで付加共重合体を上述のように環化する。上記(2)の方法において付加反応生成物を環化する手法および条件、およびは上記(3)の方法において付加共重合体を環化する手法および条件は、前述の共役ジエン重合体を環化する手法および条件と同じである。

上記(1)および(2)の方法において付加反応をする手法および条件、並びに上記(3)の方法において付加共重合する手法および条件は下記のとおりである。

共役ジエンに α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物を共重合する場合、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物として、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などのカルボキシル基含有化合物を共単量体として用いることができる。共重合の方法および条件は、従来公知の方法に従えばよい。

また、共役ジエン重合体またはその環化物への付加反応は、特に限定されず、一般的なエン付加反応やグラフト重合の方法に従えばよい。エン付加反応やグラフト重合を行うのは、溶液中でも、水分散液中でも、固相中でもよい。

付加反応を溶液中で行う場合には、例えば、共役ジエン重合体を、エチレン性不飽和カルボン酸化合物に対して不活性な、トルエンやキシレンなどの溶媒に溶解し、次いで、該溶液にエチレン性不飽和カルボン酸化合物を所定量添加し、窒素気流下で80～190℃、1～20時間行う。なお、付加反応で使用される溶媒としては、例えば、前記環化反応の溶媒と同様のものが挙げられる。

また、固相反応の場合は、例えば、二軸押出混練機やニーダーなどを用いて、反

応温度 180~200℃で2~60分間混練して行うことができる。混練中に必要に応じて高沸点の溶剤を少量(環化物に対して5~10重量%)添加してもよい。

エチレン性不飽和カルボン酸の添加量は反応効率を考慮して決めるのがよい。そして、付加反応を促進するために、必要に応じて、ラジカル発生剤をエチレン性不飽和カルボン酸に対して2~10重量%程度共存させてもよい。ラジカル発生剤としては、例えば、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシドベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキシド、ジ-tert-ブチルジパーオキシフタレートのようなパーオキシド類;アゾビスイソブチロニトリルのようなアゾニトリル類;などが挙げられる。

本発明で用いる α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物は、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸、その無水物およびエステル化物から選ばれる化合物をいう。 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物としては、 α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸、 α , β -エチレン性不飽和多価カルボン酸、 α , β -エチレン性不飽和多価カルボン酸無水物、 α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル、 α , β -エチレン性不飽和多価カルボン酸部分エステル、 α , β -エチレン性不飽和多価カルボン酸完全エステルが挙げられる。

α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などが挙げられる。

α , β -エチレン性不飽和多価カルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。 α , β -エチレン性不飽和多価カルボン酸無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水アコニット酸などが挙げられる。

α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステルとしてはアクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどが挙げられる。 α , β -エチレン性不飽和多価カルボン酸部分エステルとしては、マレイン酸モノエチル、フマル酸モノメチルなどが挙げられる。

α , β -エチレン性不飽和多価カルボン酸完全エステルとしては、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチルなどが挙げられる。

これらの中で、 α , β -エチレン性不飽和多価カルボン酸無水物、特に α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物が好ましい。

α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物は、分子内の隣接する2つの炭素

原子それぞれにカルボン酸基が結合し、それらが酸無水物構造を形成している。そのような α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物(B)としては、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水アコニット酸などが挙げられる。中でも、無水マレイン酸が最も好ましい。

α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物の付加量は、前述のように0.1~20重量%、好ましくは0.2~10重量%、特に好ましくは0.3~5重量%であるが、 α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物を用いる場合、その付加量は、0.1~10重量%であることが好ましく、0.2~8重量%がより好ましく、0.3~5重量%の範囲が特に好ましい。

また、 α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物を用いる場合、前記酸無水物基(I)および該酸無水物基が加水分解して形成されたジカルボン酸基(II)の総量に対する(I)の割合は60重量%以上であることが好ましい。より好ましくは70重量%以上、さらに好ましくは80重量%以上である。ここで、酸無水物基(I)の割合は、赤外スペクトル法における酸無水物基およびカルボン酸基のピーク強度比に基づいて求められる。前記(I)の割合が大きいほど、バインダー樹脂としての接着性に優れる。

本発明に用いる環化構造含有共役ジエン重合体(i)および変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)は、本発明の効果を本質的に損なわない限り、水素添加されたものであってもよい。

水素添加方法も特に限定されず、公知の方法により行うことができる。通常、水素化触媒の存在下に、環化構造含有共役ジエン重合体(i)および変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)を水素と接触させればよい。

水素化触媒としては、オレフィン化合物の水素化に一般的に用いられるものであれば使用可能であり、例えば、不均一系触媒としては、ニッケル、パラジウム、白金またはこれらの金属をカーボン、シリカ、ケイソウ土、アルミナ、酸化チタンなどの担体に担持させた固体触媒を用いることができる。また、均一触媒としては、周期律表第8族の金属を含むものを用いることができる。

水素添加反応は、触媒の種類に応じて、1~150気圧の水素圧下、0~200℃、好ましくは20~150℃の範囲で選択することができる。

環化構造含有共役ジエン重合体(i)および変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)の重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによるポリスチレン換算値で、好ましくは5,000~600,000、より好ましくは22,000~370,000、特に好ましくは37,000~230,000である。

本発明に用いる接着剤組成物は、環化構造含有共役ジエン重合体(i)および変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)以外に、必要に応じて、炭酸カルシウム、酸化チタンなどの充填剤、可塑剤、界面活性剤(レベリング剤)、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、脱水剤、接着性付与剤、ポットライフ延長剤(アセチルアセトン、メタノール、オルト酢酸メチルなど)、ハジキ改良剤、などの、接着剤に一般的に配合されている添加剤を含有するものであってもよい。

また、該組成物は、上記添加剤以外に、硬化剤を含有していてもよい。硬化剤としては、酸無水物基やカルボキシル基と反応し得る官能基を2個以上有する化合物が好適で、例えば、ポリエポキシ化合物、ポリエステルポリオール、ポリヒドロキシポリオレフィンなどのポリヒドロキシル化合物などが挙げられる。

上記添加剤および硬化剤の配合量は特に限定されないが、添加剤と硬化剤との合計量が、通常、環化構造含有共役ジエン重合体(i)または変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)に対して100重量%以下(すなわち、接着剤重量に基づき50重量%以下)が好ましく、50重量%以下がより好ましい。

さらに、接着剤組成物は、成形体への塗布時の粘度や、塗膜の膜厚などをコントロールするために、溶剤で希釈して使用してもよい。希釈に用いる溶剤としては、n-ヘプタン、n-ヘキサンなどの脂肪族炭化水素類；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；イソプロパノール、イソブタノールなどのアルコール類；エステル類などが挙げられる。これらの中でも、環化物の溶解性、揮発性などの観点から、脂肪族炭化水素類、脂環族炭化水素類、芳香族炭化水素類およびケトン類が好ましい。これらの溶剤は、単独でも、2種以上を組み合わせで使用してもよい。混合比率、希釈倍率などは、基材の種類や複合方法により適宜選択する。

1-2 基体および被着体、ならびに両者の接着

接着剤組成物の層を介して接着されている基体と被着体とは、両者を構成する材料が互いに異なるものであれば格別限定されない。しかしながら、本発明で用いる接着剤組成物は、特に、基体および被着体の一方が非極性炭化水素重合体であるとき注目すべき接着効果を発現する。

本発明で用いる接着剤が優れた接着効果を発現する基体と被着体との組み合わせの代表的例としては、(1)非極性炭化水素重合体の成形体と、その他の異種材料からなる成形体との接着、(2)結晶性炭化水素重合体の成形体と非結晶性炭化水素重合体の成形体との接着、および(3)溶解度パラメーター(sp値)が小さい炭化水素重合体と溶解度パラメーター(sp値)が大きい極性重合体との接着が挙げられる。

上記(1)および(3)の基体と被着体との組み合わせにおいては、特に、上記変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)を主成分として含む接着剤が好適であり、上記(2)の基体と被着体との組み合わせにおいては、特に、上記環化構造含有共役ジエン重合体(i)を主成分として含む接着剤が好適であり、

以下、上記3つの基体と被着体との組み合わせの例について説明する。

(1)非極性炭化水素重合体の成形体と、その他の異種材料からなる成形体との接着

基体および被着体の一方の成形体材料として用いられる非極性炭化水素重合体は、非極性炭化水素化合物を重合して得られる繰り返し単位を主構造単位として含有するものである。非極性炭化水素化合物としては、エチレン、プロピレン、イソブチレンなどの鎖状オレフィン；シクロペンテン、シクロヘセンなどのモノ環状オレフィン；ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン；シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンなどの環状共役ジエン；ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキセンなどのビニル脂環式炭化水素；スチレンなどのビニル芳香族炭化水素；などが挙げられる。

他の成形体材料である非極性炭化水素重合体の具体例としては、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム、天然ゴムなどの炭化水素系ゴム；エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体などのエチレン- α オレフィン共重合熱可塑性エラストマー；ポリエチレン、ポリプロピレンなどの鎖状ポリオレフ

イン樹脂；ノルボルネン系開環重合体およびその水素添加物、ノルボルネン系付加（共）重合体などのノルボルネン系樹脂；ポリビニルシクロヘキサン、ポリビニルシクロヘプタン、ポリビニルシクロヘキセンなどのビニル環状炭化水素樹脂；ポリシクロヘキサジエンおよびその水素添加物などの環状共役ジエン樹脂；などが挙げられる。また、これらに有機または無機質の充填材が添加された複合材料も含まれる。

非極性炭化水素重合体と接着する異種材料としては、鉄、アルミニウム、銅、シリコンなどの金属；ガラス、陶磁器などのセラミックス；および水酸基、アミノ基またはアミド結合を有し、接着するための加熱に耐えられる木材、紙、セルロース系繊維、タンパク繊維、鉱物質繊維などの天然高分子材料が挙げられる。

上記のような非極性炭化水素重合体の成形体と、その他の異種材料からなる成形体との接着には、変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)を主成分として含む接着剤が好適である。

(2) 結晶性炭化水素重合体の成形体と非結晶性炭化水素重合体の成形体との接着

基体または被着体の一方の成形体材料として用いられる結晶性炭化水素重合体は、結晶構造を有する、すなわち融点が室温以上にある非極性の炭素原子および水素原子のみからなる重合体であって、その具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリシクロヘキセン、シンジオタクチック ポリスチレン、シンジオタクチック 1, 2-ポリブタジエンなどが挙げられる。また、これらに有機または無機質の充填材が添加された複合材料も含まれる。

他方の成形体材料である非結晶性炭化水素重合体は、結晶構造を有しない（すなわち、融点がない）非極性の炭素原子および水素原子のみからなる重合体であって、その具体例としては、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム、天然ゴムなどの炭化水素系ゴム；エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体などのエチレン- α -オレフィン共重合熱可塑性エラストマー；ノルボルネン系開環重合体およびその水素添加物、ノルボルネン系付加（共）重合体などのノルボルネン系重合体；ポリビニルシクロヘキサン、ポリビニルシクロヘプタン、ポリビニルシクロヘキセンなどのビニル環状炭化水素重合体；ポリシクロヘキサジエンおよびその水素添加物などの環状共役ジエン重合体；などが挙げられる。また、これら

に有機または無機質の充填材が添加された複合材料も含まれる。

上記のような結晶性炭化水素重合体の成形体と非結晶性炭化水素重合体の成形体との接着には、環化構造含有共役ジエン重合体(i)を主成分として含む接着剤が好適である。特に、結晶性炭化水素重合体と非結晶性炭化水素重合体とが、ともに、炭素原子と水素原子のみからなる非極性炭化水素重合体であるときは、環化構造含有共役ジエン重合体(i)を主成分として含む接着剤の効果は一層顕著である。

(3) 溶解度パラメーター(sp値)が小さい炭化水素重合体とsp値が大きい極性重合体との接着

基体または被着体の一方の成形体材料として用いられる炭化水素重合体は、炭化水素化合物を重合して得られる繰返し単位を主構造単位として含有するものである。炭化水素化合物としては、エチレン、プロピレン、イソブチレンなどの鎖状オレフィン；シクロペンテン、シクロヘキセンなどのモノ環状オレフィン；ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン；シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンなどの環状共役ジエン；ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキセンなどのビニル脂環式炭化水素；スチレンなどのビニル芳香族化合物；ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、テトラシクロドデセンなどのノルボルネン類；およびこれら化合物の誘導体などが挙げられる。基体または被着体としては、上記炭化水素重合体の中で、sp値が7.8~8.5(cal/cm³)^{1/2}であるものを用いる。

sp値は、ある物質の液体のモル蒸発熱をΔH、モル体積をVとすると、 $\delta = (\Delta H / V)^{1/2}$ により定義される値(δ)をいう。2種の物質の相溶性(一の物質の他の物質に対する溶解度)は両者のsp値の差が小さいほど大きくなる。本明細書のsp値の単位は(cal/cm³)^{1/2}であるが記載を省略している箇所もある。本発明に用いるポリマーのsp値は、高分子データ・ハンドブック(基礎編):1986発行版(高分子学会編集)および「高分子化学教室第2版」:桜内雄二郎著(三共出版刊)を参照した。

sp値が7.8~9.0(cal/cm³)^{1/2}である炭化水素重合体の具体例としては、ポリイソブチレン(sp値=8.1)、天然ゴム(sp値=8.3)などの炭化水素系ゴム；ポリエチレン(sp値=7.9)、ポリプロピレン(sp値=8.2)などの鎖状ポリオレフィン樹脂；上記ノルボルネン類の開環重合体およびその水素添加物、ノルボルネン類の付

加重合体、ノルボルネン類と、これらと共重合可能な化合物との付加共重合体などのノルボルネン系樹脂(sp値=8.0~9.0);ポリビニルシクロヘキサン、ポリビニルシクロヘプタン、ポリビニルシクロヘキセンなどのビニル環状炭化水素樹脂(sp値=8.0~9.0);ポリシクロヘキサジエンおよびその水素添加物などの環状共役ジエン樹脂(sp値=8.0~9.0);などが挙げられる。

sp値が小さい炭化水素重合体成形体と接着するsp値が大きい極性重合体成形体は、炭素原子および水素原子以外に、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子などの原子を含む極性基を有し、sp値が9.5~15.5(cal/cm³)

^{1/2}である重合体である。

極性重合体の具体例としては、ポリ塩化ビニル(sp値=9.7)、ポリメチルメタクリレート(sp値=9.5)、ポリウレタン(sp値=10.0)、エポキシ樹脂(sp値=10.9)、フェノール樹脂(sp値=11.5)、ポリビニルアルコール(sp値=12.6)、ナイロン(sp値=13.6)ポリアクリロニトリル(sp値=15.4)などが挙げられる。

上記のようなsp値が7.8~8.5(cal/cm³)^{1/2}である炭化水素重合体とsp値が9.5~15.5(cal/cm³)^{1/2}である極性重合体との接着には、変性環化構造含有共役ジエン重合体(II)を主成分として含む接着剤が好適である。

基体材料および被着体材料は、それぞれ、成形体に成形した後、または成形工程において接着される。

基体材料または被着体材料として用いる炭化水素重合体およびその他の重合体の成形体の成形方法は、例えば、加熱溶融成形法、溶液流延法のいずれも用いることができる。加熱溶融成形法は、具体的には、押出成形法、プレス成形法、インフレーション成形法、射出成形法、ブロー成形法、延伸成形法などに分類できるが、これらの方法の中でも、機械的強度、表面精度などに優れた成形体を得るためには、押出成形法、プレス成形法、射出成形法などが好ましい。基体材料または被着体材料として重合体以外の異種材料を用いる場合、その成形体を成形するには、例えば、金属およびセラミックス材料の場合は、成形体の形態に応じて、鑄込み成形、乾式加圧成形、塑性成形、切削、型打ちなど常用される手法が採られる。

成形体の形状としては、板状成形体、シート状成形体、筒状成形体、角柱状成形体などが挙げられる。特に、基体および被着体の少なくとも一方がシート状成形体

であることが好ましい。

基体または被着体として用いる炭化水素重合体は、接着するに際し、所望により、接着強度をより向上せしめる目的で、プラズマ処理などの予備処理を施してもよい。

基体である成形体と被着体である成形体とを接着するには、常法に従って少なくとも一方の成形体の接着面に、上記環化構造含有共役ジエン重合体(i)または変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)を主成分とする接着剤組成物(以下、単に「接着剤」ということがある)を塗布し、次いで、両成形体の接着面同士を貼り合わせ、さらに加熱、その他の手段によって複合成形体を得ることができる。接着は、上記の中で同種形状の成形体同士を接着することも、異種形状の成形体同士を接着することもできる。

具体的には、(1)基体である成形体および被着体である成形体の少なくとも一方の接着面に接着剤(溶剤を含んでもよい)を塗布し、両方の成形体の接着面同士を貼り合わせ、接着剤を固化(および必要に応じて乾燥、硬化)させて接着する方法、(2)基体成形体および被着体成形体の少なくとも一方の接着面に接着剤(溶剤を含んでもよい)を塗布し、接着剤の層を半硬化状態(硬化してはいないが、乾燥している状態:所謂Bステージ状態)にした後、両方の成形体の接着面同士を貼り合わせ、該組成物を硬化させて接着する方法、(3)重合体からなる成形体同士を接着する場合、少なくとも一方の重合体と、接着剤を加熱溶融し、融着する方法(例えば、共押出成形法など)、および、(4)接着剤を予めフィルム状に成形し、基体成形体と被着体成形体との間に挟み、熱融着などにより両成形体を接着する方法を採ることができる。

接着剤をフィルム状に成形する方法としては、(i)接着剤(溶剤を含まない組成物)を溶融押出法、プレス成形法、インフレーション成形法などの加熱溶融成形法によりフィルムに成形する方法、(ii)接着剤(溶剤を含む溶液状の組成物)を用い、キャスト成形法(溶液流延法)によりフィルムを成形する方法、などが挙げられる。(ii)の方法の場合には、溶液状の接着剤を、離型性に優れる基材(例えば、テトラフルオロエチレン板など)上に塗布し、加熱などにより溶媒を蒸発除去、乾燥させる方法が採られる。

接着に用いるフィルムの厚みは、接着する成形体の形状などにより適宜に選択すればよいが、通常、 $0.5\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 程度である。該フィルムを用いて基体成形体と被着体成形体とを熱融着する際の温度は、通常は、 $80\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $90\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ である。なお、融着の際には、圧力を加えてもよい。また、本方法においても、接着剤の層を硬化させてもよい。

II. コーティング材

本発明のコーティング材は、 α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物が付加した、内部に環化構造を有する共役ジエン重合体であって、環化率が $30\sim 95\%$ であり、 α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物の付加量が $0.1\sim 10$ 重量%であり、かつ付加された酸無水物基(I)および該酸無水物基が加水分解して形成されたジカルボン酸基(II)の総量に対する(I)の割合 $\{(I)/[(I)+(II)]\}$ が 60 重量%以上である変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii')を含有する。

本発明にいうコーティング材は、成形品表面の少なくとも一部を被覆(コーティング)するために用いられる材料を指し、前述の接着剤を包含するものである。本発明のコーティング材で被覆(コーティング)した後、所望により、さらに、二次加工を施してもよい。かかるコーティング材、特に限定されないが、例えば、接着剤、プライマー、塗料、インキなどが挙げられる。

本発明のコーティング材を構成する変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii')には、(1)環化構造含有共役ジエン重合体(i)に α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物を付加させて得られる付加反応生成物(ii'-1)、および(2)共役ジエン重合体に α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物を付加させて得られる付加反応生成物を環化して得られる化合物(ii'-2)が含まれるが、これらの中でも、前者の環化構造含有共役ジエン重合体(i)に α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物を付加して得られる付加反応生成物(ii'-1)が好ましい。変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii')を製造するのに用いる原料重合体、製造方法および条件は、前記変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)を製造する場合と実質的に同じである。

ただし、原料である共役ジエン重合体の分子量は、GPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー法、ポリスチレン換算値)で測定した重量平均分子量として、 30 、

000～500,000が好ましく、50,000～300,000がより好ましい。重量平均分子量が小さすぎると、得られる変性重合体のポリオレフィン樹脂に対する密着性が劣る場合がある。逆に大きすぎると変性重合体を溶液にしたときの粘度が高くなり、塗布工程でムラがでやすくなる場合がある。

変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii')の環化率は30～95%であり、好ましくは50～90%、より好ましくは60～85%である。環化率が小さすぎても、大きすぎても、本発明の目的を達成することが困難である。なお、環化物の環化度(n)、すなわち環化物中の環のつながりは特に限定されず、通常、 $n=1\sim3$ の範囲である。

変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii')において、 α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物の付加量は、0.1～10重量%、好ましくは0.2～8重量%、より好ましくは0.3～5重量%である。また、酸無水物基(I)および該酸無水物基が加水分解して形成されたジカルボン酸基(II)の総量に対する(I)の割合は60重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上である。ここで、酸無水物基(I)の割合は、赤外スペクトル法における酸無水物基およびカルボン酸基のピーク強度比に基づいて求められる。 α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物の付加量が上記範囲内であって(I)の割合が大きいほど、コーティング材の密着力が向上し、形成される被覆の基材に対する接着力が高い。

変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii')において、酸無水物基(I)の割合を高めるには、付加反応工程または付加反応後に重合体を取得する工程において、水の不存在下に操作を行うことが肝要である。また、酸無水物基が加水分解して形成されたジカルボン酸基は、加熱により脱水して酸無水物基に転化するので、酸無水物基(I)の割合が低い変性環化構造含有共役ジエン重合体を、好ましくは窒素やヘリウムなどの不活性ガス雰囲気下または減圧下で、加熱処理(例えば、160～180℃の温度で30分間～4時間処理)して、酸無水物基(I)の割合を高めることもできる。

変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii')の重量平均分子量は、前述の変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)と同様、通常5,000～600,000(GPC法、ポリスチレン換算値)、好ましくは22,000～370,000、より好ましくは37,000～230,000である。

変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii')は、必要に応じて、さらに水素化してもよい。この水素化方法は特に限定されず、公知の水素化触媒と水素の存在下に行うことができる。

本発明のコーティング材には、前記のように、例えば、プライマー、塗料、接着剤、インキなどが含まれる。

プライマーは、成形品表面に他のコーティング材(例えば、一般的な塗料や接着剤)を塗布する際に用いる前処理剤である。プライマーは、バインダー樹脂および必要に応じて添加剤を、溶媒に溶解または均一に分散させた組成物であり、バインダー樹脂の少なくとも一部として変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii')を配合することにより、成形品表面と他のコーティング材との密着性が改良される。

プライマー組成物中の変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii')含有量は特に限定されないが、通常5～95重量%、好ましくは10～90重量%、より好ましくは15～80重量%である。この組成物においては、変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii')のほかに、例えば、オレフィン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、塩素化オレフィン樹脂、シリコーン系ゴム、アクリル系ゴムなど別種のバインダーを併用することができる。

プライマー組成物には、顔料、充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、増粘剤、分散剤、界面活性剤などの添加剤を配合することができる。添加剤の種類、その使用目的などに応じて、その配合量を適宜決めればよい。

プライマー用溶媒は、変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii')およびその他のバインダー樹脂を溶解または分散できる溶媒であれば特に限定されない。通常用いられる溶媒としては、脂肪族炭化水素系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン系溶媒、水系溶媒などが挙げられる。これらの中では、変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii')などのバインダー樹脂の溶解性、揮発性などの観点から、脂肪族炭化水素系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、水系溶媒が好ましい。

かかるプライマーで前処理した成形品表面に施用する塗料や接着剤は特に限定されない。塗料としては、アクリル系塗料、ポリエステル系塗料、アルキッドメラミン系塗料、ポリウレタン系塗料、ポリエステルメラミン系塗料などが好ましい。接着剤とし

ては、エポキシ系接着剤、ウレタン系接着剤、アクリル系接着剤、シアノアクリレート系瞬間接着剤などが好ましい。

コーティング材の一種である塗料は、一般的にバインダー樹脂、顔料、溶媒および必要に応じて添加剤を含有する。バインダー樹脂は、顔料を成形品表面に固定する機能を有する成分である。本発明で用いる変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii')を塗料に配合すると、顔料を強固に成形品表面に固定することができる。塗料中の変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii')含有量は特に限定されないが、通常5～95重量%、好ましくは10～90重量%、より好ましくは15～80重量%である。

塗料中には、変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii')以外に、例えば、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂などの別種のバインダー樹脂を配合することができる。

塗料用顔料は、有機顔料や無機顔料などの着色顔料、さび止め顔料などが使用される。塗料中の顔料濃度は、顔料の種類や色の濃さなどによって決めればよい。塗料用溶媒は、変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii')およびその他のバインダー、顔料および必要に応じて添加剤を均一に溶解または分散できる溶媒であれば、特に限定されず、前述のプライマー用溶媒と同じものが使用できる。また、塗料用添加剤としては、揺変剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、増粘剤、分散剤、界面活性剤などが用いられる。

上述のコーティング材が施用される成形品は特に限定されないが、ポリオレフィン樹脂成形品が好ましい。ポリオレフィン樹脂としてはプロピレン単独重合体、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、プロピレン-オクテン共重合体などのプロピレン系樹脂；エチレン単独重合体；ノルボルネン系重合体およびその水素添加物；環状共役ジエン重合体およびその水素添加物；などが挙げられる。

本発明のコーティング材の一種であるプライマーは、塗料や接着剤などと、樹脂成形品、とりわけオレフィン樹脂成形品との密着性を著しく改善することができるので、電気、電子、自動車用などの成形部材；包装用材料；飲料用、化粧用などの容器；スポーツシューズ、ゴルフボールなどのスポーツ用品材料；シート防水材料、ガasket、シーリング材料などの土木建築材料；などの表面改質処理に好ましく用いられる。

。なかでも、バンパー、マットガード、ウエザーストリップ、ガラスランチャネルなどの外装材；インストルメントパネル、グロメット、エアバッグなどの内装材；などの自動車材料の表面改質処理に好ましく使用できる。

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。これらの例中の部および％は、特に断わりがない限り重量基準である。

重合体の特性および複合体の接着強度は以下の方法によって評価した。

(1) 重合体の重量平均分子量

重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーション・クロマトグラフィー(GPC法)により標準ポリスチレン換算値として求めた。

(2) 環化共役ジエン重合体の環化率

プロトンNMR分析により、共役ジエン重合体の環化反応前後における二重結合由来のプロトンのピーク面積をそれぞれ測定し、環化反応前を100としたときの環化物中に残存する二重結合の割合を求めた。そして、計算式 $= (100 - \text{環化物中に残存する二重結合の割合} \%)$ により環化率(%)を求めた。

(3) 変性共役ジエン重合体中の無水マレイン酸付加量および酸無水物基の割合

無水マレイン酸を付加せる変性共役ジエン重合体の無水マレイン酸付加量は以下の方法により求めた。

「基準油脂分析試験法」(日本油化学協会)2, 4, 1-83に記載される方法に準じ、無水マレイン酸付加反応直後の重合体の酸価を測定した。ただし、無水マレイン酸を付加した変性環化構造含有共役ジエン重合体の酸価を上記方法で測定した場合、付加した無水マレイン酸1モルを中和するのに水酸化カリウム1モルを消費するものとして測定されるため、前記計算式(α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物付加量を求める計算式)において、 n を1として計算する。

酸無水物基の割合は、フーリエ変換赤外スペクトルにより、酸無水物基のピーク強度($1760 \sim 1780 \text{ cm}^{-1}$)を測定して、検量線法により酸無水物基の含有量を求めた。同様にカルボン酸基のピーク強度(1700 cm^{-1})を測定して、検量線法によりジカルボン酸基の含有量を測定した。これらより、酸無水物基とジカルボン酸基の総

量に対する酸無水物基の割合を求めた。

(4) ポリエステルの酸価および水酸基価

ポリエステルの酸価は、“基準油脂分析試験法”(日本油化学協会)2, 4, 1-83に記載される方法に準じて測定した。ポリエステルの水酸基価は、“基準油脂分析試験法”(日本油化学協会)2, 4, 9, 2-83に記載される方法に準じて測定した。

(5) 接着強度(引張せん断試験)

重合体を基体および/または被着体とする場合は、その試験片(成形板)を、JIS K6850に準じて射出成形法により作成した。両成形板の接着面との間に接着剤組成物を介在させて、両成形板を重ね合わせて積層体とした。該積層体を加熱して重合体を熔融し、成形板同士を接着させた。引張せん断強度をJIS K-6854に準じて測定した。

(6) 基盤目試験(初期密着性試験)

成形板を塗装後、カッターを用いて、塗装面上に2mm間隔で素地に達する切れ目を11本作り、それと直角に交わるように同様の切れ目を11本作り、2mm四方の基盤目を100個作成した。その基盤目上にセロファン粘着テープを密着させて手前45°方向に引き剥がし、塗装面が残存する基盤目の個数を調べた。

(7) 耐水密着性試験

40℃の温水に塗装板を240時間浸漬した後、前記の基盤目試験を行い、塗装面が残存する基盤目の個数を調べた。

(8) 促進耐候性試験

カーボンアーク灯式のサンシャインウエザーメーターを使用して、一定時間、促進耐候性試験を行った。その後、JIS K5400 7.6に従い、光源からの入射角を60度として鏡面反射率(%)を測定した。

(9) プライマーおよび塗料の流動性

JIS K 5400に規定されたフォードカップNo. 4法に準じて、20℃における流下時間で表した

[参考実施例1]

(変性環化重合体Aの合成)

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに

、ポリイソプレン(シスー1,4-構造イソプレン単位86%、トランスー1,4-構造イソプレン単位12%、3,4-構造イソプレン単位2%、重量平均分子量136,000)100部、トルエン1,570部を仕込んだ。フラスコ内を窒素置換した後、オイルバスで85℃に加温、攪拌してポリイソプレンをトルエンに完全に溶解させた。次いで、p-トルエンスルホン酸3.9部を添加し、溶液を85℃に保ったまま攪拌を続けて環化反応を行った。5時間経過後、イオン交換水400部を投入して環化反応を停止した。30分間静置後、油層を分取した。この油層を400部のイオン交換水で3回洗浄した後、回転数300rpmで遠心分離して水分を除去した。さらに油層を130℃に加熱して水分を完全に除去した。

このようにして得られたポリイソプレン環化物を含むトルエン溶液を攪拌しながら、無水マレイン酸2.5部を5分間かけて連続的に一定の速度で投入した。反応温度160℃で4時間、付加反応を行った。次いで、2,6-ジ-tert-ブチルフェノールを1%含有するアセトン溶液3,000部に該反応液を注入して環化物を析出させた。得られた析出物を回収し、減圧乾燥して変性環化重合体(マレイン化環化重合体)Aを得た。環化物の環化率、変性環化重合体Aの重量平均分子量、無水マレイン酸付加量を表1に示す。

[参考実施例2]

(変性環化重合体Bの合成)

使用したポリイソプレンを、シスー1,4-構造イソプレン単位が73%、トランスー1,4-構造イソプレン単位が22%、3,4-構造イソプレン単位が5%であり、重量平均分子量が107,000であるポリイソプレンに変え、p-トルエンスルホン酸の量を3.6部に変えたこと以外は、参考実施例1と同様に環化反応を行った。次いで、無水マレイン酸量を2部としたこと以外は実施例1と同様に変性反応を行って変性環化重合体Bを得た。環化物の環化率、変性環化重合体Bの重量平均分子量、無水マレイン酸付加量を表1に示す。

[参考実施例3]

(変性環化重合体Cの合成)

使用したポリイソプレンを、シスー1,4-構造イソプレン単位が30%、トランスー1,4-構造イソプレン単位が14%、3,4-構造イソプレン単位が56%、重量平均分

子量が252,000であるポリイソブレンに変え、かつp-トルエンスルホン酸の量を3部に変えたこと以外は、参考実施例1と同様に環化反応を行った。次いで、無水マレイン酸の量を2.8部に変えたこと以外は参考実施例1と同様に、変性反応を行って変性環化重合体Cを得た。環化物の環化率、変性環化重合体Cの重量平均分子量、無水マレイン酸付加量を表1に示す。

[参考実施例4]

(変性環化重合体Dの合成)

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコにポリイソブレン(シス-1,4-構造イソブレン単位73%、トランス-1,4-構造イソブレン単位22%、3,4-構造イソブレン単位5%からなり、重量平均分子量が107,000)100部を10mm角に裁断し、トルエン1,570部とともに仕込んだ。フラスコ内を窒素置換した後、オイルバスで80℃に加温して、攪拌下でポリイソブレンをトルエンに溶解した。完全に溶解した後、無水マレイン酸7.2部を投入し、溶液を180℃に保ち、反応を1時間続けた後、反応液を2,6-ジ-tert-ブチルフェノール1%アセトン溶液3,000部に投入して析出物を回収し、減圧乾燥してマレイン化イソブレン重合体を得た。

マレイン化イソブレン重合体100部をトルエン300部に再溶解し、p-トルエンスルホン酸3.2部を投入し、溶液を85℃に保ち、攪拌を続けて環化反応を行った。約5時間後、イオン交換水400部を投入して反応を停止した。30分間静置後、分離した油層を分取した。この油層を400部のイオン交換水で3回洗浄した。油層を2,6-ジ-tert-ブチルフェノール1%メタノール溶液1,000部に投入して、析出物を回収し、減圧乾燥して変性環化重合体Dを得た。変性環化重合体Dの環化率、重量平均分子量、無水マレイン酸付加量を表1に示す。

[参考比較例1]

(変性環化重合体Eの合成)

p-トルエンスルホン酸の使用量を3.9部から1.9部に変えた以外は、参考実施例1と同様に環化反応を行った。次いで、無水マレイン酸量を2.0部に変えた他は参考実施例1と同様に変性反応を行って変性環化重合体Eを得た。環化物の環化率、変性環化重合体Eの重量平均分子量、無水マレイン酸付加量を表1に示す。

表 1

	参 考 実 施 例				参考比較例
	1.	2	3	4	1
共役ジエン重合体環 化物の環化率 (%)	83	78	68	73	26
無水マレイン酸 付加量 (重量%)	1.8	1.3	1.5	3.9	1.6
重量平均分子量 (M _v)	103,400	73,000	215,000	88,900	121,000
変性重合体	A	B	C	D	E

[実施例 1～11 および 比較例 1～3]

(複合体の製造および評価)

前記参考実施例 1～4 および 参考比較例 1 で得られた変性環化重合体 A～E をトルエンに完全に溶解させ、24 時間室温にて放置し、20%トルエン溶液にした。

下記表 3 記載の異種材料を用いて作成したそれぞれの試験片 (成形板) の接着面に、上記変性環化重合体溶液を塗布し、80℃にて乾燥後、下記表 2 記載の炭化水素重合体の試験片 (成形板) をそれぞれ重ね合わせて積層体とした。該積層体をガラス片で挟み、クリップで固定した。次いで、100℃で 15 分間、オープン内で加熱し、変性重合体を溶融して試験片同士を接着させた。せん断試験を上記方法により実施した。結果を表 4 に示す。

なお、変性環化重合体、炭化水素重合体試験片 (成形板) および異種材料試験片 (成形板) の組合わせは、表 4 に記載したとおりである。

表 2

結晶性炭化水素重合体:	
①	ポリプロピレン樹脂 (出光石油化学製) (J-3054HP: sp 値=8.2)
②	ポリエチレン樹脂 (旭化成社製) (J300 メルトインデックス 42: sp 値=7.9)
非結晶性炭化水素重合体:	
③	エチルテトラシクロドデセン単位 15 重量%、およびジシクロペンタジエン単位 85 重量% からの開環重合体の水素化物 Tg 103℃、水素添加率 99% 以上 (sp 値=8.5)
④	エチレン-オクテン共重合体 (デューポン社製 エラストマー社製) Engage 8100 MFI (ASTM D-1238) 1.0 dg/min (sp 値=8.3)

表 3

成形板	成形板の材料樹脂
⑤	ステンレス鋼 SUS430w 日本金属（株） 帯板を切断
⑥	ガラス板 スライドガラス 市販品を使用
⑦	木材 ヒノキ（敷居材）を切断して使用
⑧	不織布（コットン） ステッチボンド 日本不織布（株）

表 4

	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
変性重合体	A	B	C	D	A	B	A	B
炭化水素重合体	①	①	①	①	①	①	②	②
異種材料	⑤	⑤	⑤	⑤	⑥	⑦	⑦	⑧
せん断強度 (N/cm ²)	316	289	345	275	395	306	246	225
	実施例			比較例				
	9	10	11	1	2	3		
変性重合体	A	A	D	E	E	E		
炭化水素重合体	③	④	④	①	②	④		
異種材料	⑧	⑥	⑥	⑤	⑦	⑥		
せん断強度 (N/cm ²)	384	375	295	16	8	12		

[実施例 12～22 および 比較例 4～6]

(接着層の形成法および評価)

前記参考実施例 1～4 および 参考比較例 1 で得られた変性重合体 A～E の 20%

トルエン溶液を調製した。該変性重合体溶液をテトラフルオロエチレンシート上に乾燥後の厚みが $50\mu\text{m}$ になるように塗布し、室温でトルエンを徐々に蒸発させて、フィルムを作成した。表3記載の異種材料の試験片の接着面と、表2記載の炭化水素系ポリマーの試験片の接着面との間に上記フィルムを挟んで積層体とし、該積層体をさらにガラス片で挟んでクリップで固定した。次いで、 100°C 、15分間、オープン内で加熱し、変性重合体を溶融して上記試験片同士を接着した。上記方法によりせん断試験を実施した。結果を表5に示す。

なお、変性環化重合体、炭化水素ポリマー試験片および異種材料試験片の組み合わせは、表5に記載したとおりである。

表5

	実 施 例							
	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8	1 9
変性重合体	A	B	C	D	A	B	A	B
炭化水素重合体	①	①	①	①	①	①	②	②
異種材料	⑤	⑤	⑤	⑤	⑥	⑦	⑦	⑧
せん断強度 (N/cm^2)	308	256	312	241	358	249	221	196
	実 施 例			比 較 例				
	2 0	2 1	2 2	4	5	6		
変性重合体	A	A	D	E	E	E		
炭化水素重合体	③	④	④	①	②	④		
異種材料	⑧	⑥	⑥	⑤	⑦	⑥		
せん断強度 (N/cm^2)	345	365	264	14	7	10		

[参考比較例2]

(重合体F)

参考実施例1で用いたポリイソプレン(シスー1, 4-構造イソプレン単位86%、トランスー1, 4-構造イソプレン単位12%、3, 4-構造イソプレン単位2%、重量平

均分子量136,000)を重合体Fとする。

重合体Fの特性を表6に示す。比較の便のため、参考実施例1～4で調製した変性環化重合体A～Dの特性も併せて表6に示す。

表6

	参 考 実 施 例				参考比較例
	1	2	3	4	2
環化物または重合体	A	B	C	D	F
重量平均分子量	103,400	73,000	215,000	88,900	136,000
環化率(%)	83	78	68	73	—
無水マレイン酸 付加量(%)	1.8	1.3	1.5	3.9	—

[実施例23～39および比較例7、8]

(複合体の製造および評価)

変性環化重合体A～Dおよび重合体Fをそれぞれトルエンに完全に溶解させ、24時間室温にて放置し、20%トルエン溶液にした。下記表7記載の極性重合体および前記表2記載の炭化水素重合体を用いてJIS K6850に準じて試験片(成形板)を射出成形した。

表8に示す組み合わせ処方に従って、極性重合体の試験片に上記トルエン溶液を塗布し、80℃にて乾燥後、炭化水素系重合体の試験片を重ね合わせた。次いで、その重ね合わせたものをガラス板で挟み、クリップで固定した。次いで、オーブン内で100℃で5分間加熱し、重合体フィルムを溶融させ試験片同士を接着させ複合体を得た。その接着強度を表8に示す。

表7

成形板	成形板の材料樹脂
⑨	ポリメタクリレート樹脂(三菱レイヨン社製) (アクリライトEX:sp値=9.5)
⑩	FRP(日東紡社製) (グラスライト G-31:sp値=11.0)
⑪	ナイロン6・6(東レ社製) (アミラン3006B:sp値=13.5)
⑫	ポリ塩化ビニル(日本プラス工業:HS-65:sp値=9.7)

表 8

	実 施 例									
	2 3	2 4	2 5	2 6	2 7	2 8	2 9	3 0	3 1	3 2
環化物	A	B	C	D	A	B	A	B	A	B
炭化水素重合体	①	①	①	①	①	①	①	①	②	②
極性重合体	⑨	⑨	⑨	⑨	⑩	⑩	⑪	⑪	⑪	⑪
せん断強度 (N/cm ²)	126	135	85	78	118	128	135	140	108	110
	実 施 例							比 較 例		
	3 3	3 4	3 5	3 6	3 7	3 8	3 9	7	8	
環化物 又は重合体	A	B	A	B	A	B	D	F	F	
炭化水素重合体	②	②	③	③	④	④	④	①	②	
極性重合体	⑫	⑫	⑫	⑫	⑩	⑩	⑩	⑨	⑪	
せん断強度 (N/cm ²)	98	105	154	159	168	165	135	1>	1>	

[実施例 40～56 および 比較例 9、10]

(複合体の製造および評価)

前記参考実施例 1～4 で得られた変性重合体 A～D、参考比較例 2 で調製した重合体 F を用い、実施例 23～39 および 比較例 7、8 と同様に 20% トルエン溶液を調製した。該溶液をフッ素樹脂〔ポリ四フッ化エチレン: PTFE〕シート上に乾燥後の厚みが 50 μ m になるように塗布し、室温下でトルエンを徐々に蒸発させて、フィルムを作成した。表 9 の処方に従って極性重合体の試験片の接着面と、炭化水素重合体の試験片の接着面との間に上記フィルムを挟んで積層体とし、該積層体をガラス板で挟んでクリップで固定した。次いで、オープン内で 100℃ で 15 分間加熱し、重合体フィルムを溶融して上記試験片同士を接着した。せん断試験の結果を表 9 に示した。

表 9

	実 施 例									
	4 0	4 1	4 2	4 3	4 4	4 5	4 6	4 7	4 8	4 9
環化物	A	B	C	D	A	B	A	B	A	B
炭化水素重合体	①	①	①	①	①	①	①	①	②	②
極性重合体	⑨	⑨	⑨	⑨	⑩	⑩	⑪	⑪	⑪	⑪
せん断強度 (N/cm ²)	108	115	65	53	98	103	113	124	89	96
	実 施 例							比較例		
	5 0	5 1	5 2	5 3	5 4	5 5	5 6	9	1 0	
環化物 又は重合体	A	B	A	B	A	B	D	F	F	
炭化水素重合体	②	②	③	③	④	④	④	①	②	
極性重合体	⑫	⑫	⑫	⑫	⑩	⑩	⑩	⑨	⑪	
せん断強度 (N/cm ²)	88	92	152	146	162	159	149	1>	1>	

[参考実施例5]

(環化重合体Hの合成)

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、ポリイソプレン(シスー1,4-構造イソプレン単位86%、トランスー1,4-構造イソプレン単位12%、3,4-構造イソプレン単位2%;重量平均分子量136,000)100部を10mm角に裁断し、トルエン1,570部とともに仕込んだ。フラスコ内を窒素置換した後、オイルバスで85℃に加温して、攪拌下でポリイソプレンをトルエンに溶解した。完全に溶解した後、p-トルエンスルホン酸3.9部を投入し、溶液を85℃に保ち、攪拌を続けて環化反応を行った。約5時間後、イオン交換水400部を投入して反応を停止した。30分間静置後、水層と油層とに分離したので、油層を分採し、400部のイオン交換水で洗浄を3回繰り返した。回転数300rpmで遠心分離を行い、水を除去し、さらに130℃に加熱して水分を完全に除去した。

この反応液を、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール1%メタノール溶液3000部に投入して、析出物を回収し、減圧乾燥して環化重合体Hを得た。この環化重合体Hの重量平均分子量、環化率を表10に示す。

[参考実施例6]

(環化重合体Iの合成)

使用したポリイソプレンを、シス-1,4-構造イソプレン単位73%、トランス-1,4-構造イソプレン単位22%、3,4-構造イソプレン単位5%からなり、重量平均分子量が107,000のポリイソプレンに変え、p-トルエンスルホン酸の量を3.6部に変えた以外は、参考実施例5と同様に処理して環化反応を行い、環化重合体Iを得た。得られた環化重合体Iの重量平均分子量、環化率を表10に示す。

[参考実施例7]

(環化重合体Jの合成)

使用したポリイソプレンを、シス-1,4-構造イソプレン単位30%、トランス-1,4-構造イソプレン単位14%、3,4-構造イソプレン単位56%、重量平均分子量252,000のポリイソプレンに変え、p-トルエンスルホン酸の量を3部に変えた以外は、参考実施例5と同様に処理して環化反応を行った。かくして得られた環化重合体Jの重量平均分子量、環化率を表10に示す。

[参考実施例8]

(環化重合体Kの合成)

ポリイソプレンの代わりにポリブタジエン(シス-1,4-構造ブタジエン単位26%、トランス-1,4-構造ブタジエン単位18%、1,2-構造ブタジエン単位56%、重量平均分子量210,000)を用い、トルエン量を1,620部に変え、かつ、ポリブタジエンがトルエンに溶解した後、23℃に保ち、次いで、p-トルエンスルホン酸の代わりに、ベンジルククロライド2.78部およびエチルアルミニウムジクロライド1.8部を投入し、投入後12分でメタノール20部を加えて反応を停止する以外は、参考実施例5と同様に処理して環化反応を行った。かくして得られた環化重合体Kの重量平均分子量、環化率を表10に示す。

表 10

	参 考 実 施 例			
	5	6	7	8
共役ジエン重合体環化物の環化率 (%)	83	78	68	73
重量平均分子量	103,400	73,000	215,000	88,900
共役ジエン重合体環化物	H	I	J	K

[実施例57～66および比較例11、12]

(接着層の形成および複合体の評価)

前記参考実施例5～8で得られた環化重合体H～Kをトルエンに完全に溶解し、24時間室温にて放置し、20重量%トルエン溶液にした。

比較例11、12では、環化重合体溶液に替えて、塩素化ポリプロピレン(スーパークロン773H、32%溶液、日本製紙社製)を用いた。

前記表2記載の結晶性炭化水素重合体①、②を用いて作成したそれぞれの試験片の被接着面に、上記重合体溶液を塗布し、80℃にて乾燥後、この接着剤適用面に、前記表2記載の非結晶性炭化水素重合体③、④を用いて作成したそれぞれの試験片(成形板)の被接着面を重ね合わせて積層体とした。該積層体をガラス片で挟み、クリップで固定した。次いで、100℃、15分間、オーブン内で加熱し、重合体を溶融して試験片同士を接着させた。せん断試験を上記方法により実施した。

結果を表11に示した。

環化重合体、結晶性炭化水素重合体試験片および非結晶性炭化水素重合体試験片の組み合わせは、表11に記載したとおりである。

表 1 1

	実 施 例										比較例	
	5 7	5 8	5 9	6 0	6 1	6 2	6 3	6 4	6 5	6 6	1 1	1 2
共役ジエン共重合体環化物	H	I	J	K	H	I	H	I	H	H	塩素化ポリプロピレン	
結晶性炭化水素重合体	①	①	①	①	①	①	②	②	②	②	①	②
非結晶性炭化水素重合体	③	③	③	③	④	④	③	③	④	④	③	④
せん断強度 (N/cm ²)	215	189	205	156	195	158	226	215	209	231	19	56

[実施例 67～76 および 比較例 13]

(接着層の形成および複合体の評価)

参考実施例 5～8 で得られた環化重合体 H～K を用い、実施例 17～66 と同様に 20%トルエン溶液を調製した。

比較例 13 では、環化重合体溶液に替えて、塩素化ポリプロピレン(スーパークロン 773H、32%溶液、日本製紙社製)を用いた。

それぞれの重合体溶液をテトラフルオロエチレンシート上に乾燥後の厚みが 50 μ m になるように塗布し、室温でトルエンなどの溶剤を徐々に蒸発させて、重合体フィルムを作成した。前記表 2 記載の非結晶性炭化水素重合体 ③、④ の試験片の被接着面と、前記表 2 記載の結晶性炭化水素重合体 ①、② の試験片の被接着面との間に上記フィルムを挟んで積層体とし、該積層体をさらにガラス片で挟んでクリップで固定した。次いで、100℃、15 分間、オープン内で加熱し、重合体フィルムを熔融して上記試験片同士を接着した。上記方法によりせん断試験を実施した。結果を表 12 に示した。

環化重合体、および結晶性炭化水素重合体試験片および非結晶性炭化水素重合体試験片の組合わせは、表 12 に記載したとおりである。

表 11 および表 12 に示されるように、塩素化ポリプロピレンを接着剤として用いて結晶性炭化水素重合体成形品と非結晶性炭化水素重合体成形品とを接着した場合、接着強度(せん断強度)は著しく低い。表 11 に示す被着体の他、塩素化ポリ

プロピレンを接着剤として用いて種々の結晶性炭化水素重合体成形品と非結晶性炭化水素重合体成形品との組合せについて接着試験を試みたところ、一部の被着体については比較的良好な接着強度を示したが、良好な接着強度を示す被着体の組合せは極めて限定され、接着剤としての汎用性に極めて乏しかった。

対照的に、共役ジエン重合体の環化物を主成分とする接着剤を用いた場合は接着強度(せん断強度)は大きく、かつ、許容被着体組成が限定されることがなく汎用性に優れている。

表 1 2

	実 施 例										比較例
	6 7	6 8	6 9	7 0	7 1	7 2	7 3	7 4	7 5	7 6	1 3
共役ジエン共重合体環化物	H	I	J	K	H	I	H	I	H	H	塩素化 ポリプロピレン
結晶性炭化水素重合体	①	①	①	①	①	①	②	②	②	②	①
非結晶性炭化水素重合体	③	③	③	③	④	④	③	③	④	④	③
せん断強度 (N/cm ²)	206	178	189	136	198	160	218	204	201	216	32

[参考実施例 9]

(変性環化重合体 L の合成)

ポリイソプレンの代わりにポリブタジエン(シス-1, 4-構造ブタジエン単位 26%、トランス-1, 4-構造ブタジエン単位 18%、1, 2-構造ブタジエン単位 56%、重量平均分子量 210, 000)を用い、トルエン量を 1620 部とし、ポリブタジエンがトルエンに溶解した後、23℃に保ち、p-トルエンスルホン酸の代わりにベンジルクロライド 2.78 部およびエチルアルミニウムジクロライド 1.8 部を投入し、投入後 12 分でメタノール 20 部を加えて反応を停止したこと以外は、参考実施例 1(変性重合体 A の合成)と同様に環化反応を行った。次いで、無水マレイン酸量を 1.5 部としたこと以外は参考実施例 1 と同様に、この環化反応液を処理して変性環化重合体 L を得た。環化物の環化率、変性環化重合体 D の重量平均分子量、無水マレイン酸付加量、酸無

水物基の割合を表13に示す。

[参考比較例3]

(変性環化重合体Mの合成)

本比較例は、特開昭57-145103号公報を参考にして行った。攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコにポリイソプレン(シス-1, 4-構造イソプレン単位73%、トランス-1, 4-構造イソプレン単位22%、3, 4-構造イソプレン単位5%からなり、重量平均分子量が107, 000)100部を10mm角に裁断し、トルエン1570部とともに仕込んだ。フラスコ内を窒素置換した後、オイルバスで80℃に加温して、攪拌下でポリイソプレンをトルエンに溶解した。完全に溶解した後、無水マレイン酸7.2部を投入し、溶液を180℃に保ち、反応を1時間続けた後、反応液を2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール1%アセトン溶液3000部に投入して析出物を回収し、減圧乾燥してマレイン化イソプレン重合体を得た。

マレイン化イソプレン重合体100部をトルエン300部に再溶解し、p-トルエンスルホン酸3.6部を投入し、溶液を85℃に保ち、攪拌を続けて環化反応を行った。約5時間後、イオン交換水400部を投入して反応を停止した。30分間静置後、分離した油層を分取した。

この油層を400部のイオン交換水で3回洗浄した。油層を2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール1%メタノール溶液1000部に投入して、析出物を回収し、減圧乾燥して変性環化重合体Mを得た。変性環化重合体Mの環化率、重量平均分子量、無水マレイン酸付加量、酸無水物基の割合を表13に示す。

[参考比較例4]

(変性環化重合体Nの合成)

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコにポリイソプレン(シス-1, 4-構造イソプレン単位86%、トランス-1, 4-構造イソプレン単位12%、3, 4-構造イソプレン単位2%、重量平均分子量が136, 000)100部を10mm角に裁断し、トルエン1570部とともに仕込んだ。フラスコ内を窒素置換した後、オイルバスで85℃に加温して、攪拌下でポリイソプレンをトルエンに溶解した。完全に溶解した後、p-トルエンスルホン酸3.9部を投入し、溶液を85℃に保ち、攪拌を続けて環化反応を行った。約5時間後、イオン交換水400部を投入して反

応を停止した。30分間静置後、分離した油層を分取した。油層を400部のイオン交換水で3回洗浄した後、回転数300rpmで遠心分離して水分を除去した。さらに油層を130℃に加熱して水分を完全に除去した。

このようにして得られた環化物を含む溶液を攪拌しながら、無水マレイン酸2.0部を5分かけて等速度で投入し、反応を160℃で4時間続けた後、反応液を2,6-ジ-tert-ブチルフェノール1%含有アセトン/水=8/2溶液3000部に投入して、析出物を回収し、減圧乾燥して変性環化重合体Nを得た。環化物の環化率、変性環化重合体Nの重量平均分子量、無水マレイン酸付加量、酸無水物基の割合を表13に示す。

比較の便のため、前記参考実施例1～3で得られた変性環化重合体A、B、Cおよび前記参考比較例1で得られた変性環化重合体Eの特性も併せて表13に示す。

表13

	参 考 実 施 例				参考比較例		
	1	2	3	9	1	3	4
変性環化重合体	A	B	C	L	E	M	N
重量平均分子量	103,400	73,000	215,000	124,000	121,000	79,100	103,500
環化率(%)	83	78	68	53	26	79	83
無水マレイン酸付加量(%)	1.8	1.3	1.5	0.8	1.6	4.1	1.5
酸無水物基の割合(%)	83	82	80	97	81	7	13

[実施例77～80および比較例14～16]

(成形板の作成)

表14に示す樹脂材料を用い、射出成形により3種類の成型板X、Y、Z(50mm × 80mm × 3mm)を作成した。なお、成形板Yは、表14に示す原料をヘンシェルミキサーで混合後、二軸押出し機によって熔融混練してペレット化したものを用いて射出成形した。

表 1 4

試験片	試験片を構成する樹脂
成形板 X	ポリプロピレン樹脂 J-3054HP (出光石油化学社製) (MFR=42g/10min)
成形板 Y	①ポリプロピレン樹脂 J-3054HP (出光石油化学社製) ②エチレン/ブテン-1 共重合体 EMB3021 (ジェーエスアール社製) ③タルク JM-209 (浅田製粉社製) ①/②/③=70/23/7
成形板 Z	エチルテトラシクロドデセン単位 15 重量%およびジシクロペンタジエン単位 85 重量%からなる開環重合体の水素化物 Tg 103℃、水素添加率 99%以上

(プライマーの調製および評価)

前記参考実施例 1~3、9 および参考比較例 1、3、4 で得られた変性環化重合体 A、B、C、L、E、M、N をバインダー樹脂として用い、表 15 に示すプライマー配合処方に準じて高速攪拌機(ディスパー)で 10 分間混合した後、流動性を流下時間で 13~14 秒になるようトルエンで希釈し、7 種類のプライマーを調製した。

口径 1.0mm のスプレーガンを用い、スプレー圧 3.5~5.0MPa にて、水でよく洗浄した後乾燥した各成形板 X~Z 上に、膜厚 10 μ m になるように、表 15 に示す各プライマーをスプレー塗装した。5 分後、二液硬化型ウレタン系メタリック塗料(日本ビークミカル社製、商品名 RB-212(ベース塗料)および商品名 RB-288(クリアー塗料))を、膜厚が 40 μ m になるように上記と同じスプレーガンを用いて 2 コート塗装した。15 分間、23℃で乾燥した後、80℃で 30 分間、非循環式乾燥器にて乾燥した。3 日間室温で静置後、基盤目試験および耐水密着性試験を行った。結果を表 15 に示す。

表 15

	実施例 77	実施例 78	実施例 79	実施例 80	比較例 14	比較例 15	比較例 16
プライマーの配合処方							
変性環化重合体種類	A	B	C	L	E	M	N
変性環化重合体の配合量(部)	15	25	15	20	25	20	20
酸化チタン	15	15	15	15	15	15	15
カーボンブラック	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
キシレン	85	75	85	80	75	80	80
成形板 X							
密着性 (基盤目試験)	100/100	100/100	100/100	100/100	83/100	51/100	42/100
耐水密着性 (基盤目試験)	100/100	100/100	100/100	100/100	31/100	15/100	36/100
成形板 Y							
密着性 (基盤目試験)	100/100	100/100	100/100	100/100	52/100	67/100	50/100
耐水密着性 (基盤目試験)	100/100	100/100	100/100	100/100	23/100	22/100	20/100
成形板 Z							
密着性 (基盤目試験)	100/100	100/100	100/100	100/100	53/100	14/100	41/100
耐水密着性 (基盤目試験)	100/100	100/100	100/100	100/100	26/100	11/100	12/100

表15から以下のことがわかる。

環化率が本発明で規定する範囲より低い変性環化重合体Eを用いた比較例14のプライマー、および、酸無水物基の割合が本発明で規定する範囲より低い変性環化重合体MおよびNを用いた比較例15および16のプライマーを用いて樹脂成形品を前処理すると、その後に塗装した塗料は、密着性および耐水密着性に劣る。

〔実施例81〕

（塗料配合用ポリエステル調製の調製）

攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、テレフタル酸800部、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール770部、ペンタエリスリトール72.7部およびモノブチルスズオキサイド0.80部を仕込み、窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、反応中に生成する水および未反応のモノマーの一部を除去しながら、200℃から240℃まで6時間を要して昇温させて反応させた。その後240℃で、50mmHgの減圧下で脱水を行いながら、3時間反応を続けた。得られたポリエステルは重量平均分子量43,000、酸価0.35mgKOH/g、水酸基価46mgKOH/gであった。

（塗料の調製）

前記ポリエステル50部、白顔料として酸化チタン30部、変性環化重合体A25部およびキシレン125部を混合し、サンドグラインダーミルで1時間混練した後、流動性を流下時間で13～14秒になるようさらにキシレンで希釈し、白塗料を調製した。

水で洗浄した前記成形板Xに前述のスプレーガンを用いて、膜厚40μmになるように白塗料をスプレー塗装し、15分間、23℃で乾燥した後、80℃、30分間、非循環式乾燥器にて乾燥を行った。7日間室温で静置後、碁盤目試験、耐水密着性試験および促進耐候性試験を行った。その結果を表16に示す。

〔実施例82および比較例17〕

変性環化重合体Aに替えて変性環化重合体BまたはEを用いた他は、実施例81と同様に白塗料の調製およびその評価を行った。碁盤目試験、耐水密着性試験および促進耐候性試験の結果を表16に示す。

表 1 6

	実 施 例		比較例
	8 1	8 2	1 7
塗料の配合処方			
変性環化重合体 A	2 5	—	—
変性環化重合体 B	—	2 5	—
変性環化重合体 E	—	—	2 5
密着性（基盤目試験）	100／100	100／100	45／100
耐水密着性（基盤目試験）	100／100	100／100	33／100
促進耐候性（光沢保持率：％）			
0 時間	1 0 0	1 0 0	1 0 0
1 0 0 時間	9 7	9 8	9 7
2 5 0 時間	9 5	9 6	9 4
4 8 0 時間	9 4	9 4	9 1

表 16 から以下のことがわかる。

環化率が本発明で規定する範囲より低い変性環化重合体 E を用いた比較例 17 の塗料は、ポリオレフィン樹脂成形品に対する密着性および耐水密着性に劣る。これに対して、本発明で規定する範囲の変性環化重合体を用いた実施例 81 および 82 の塗料は、ポリオレフィン樹脂成形品に対する密着性および耐水密着性に優れており、また、長期間にわたり、光沢を保持した塗装面を与える。

産業上の利用可能性

本発明の複合成形体においては、環化構造含有共役ジエン重合体 (i) または変性環化構造含有共役ジエン重合体 (ii) を主として含む接着剤組成物の層を介して、基体と、該基体を構成する材料とは異なる材料からなる被着体とが強固に接着されている。特に、基体および被着体の少なくとも一方が非極性炭化水素重合体であるときも、その接着は強固である。

従って、本発明の複合成形体は、電気・電子部品、情報記録媒体、光学部品、機械部品、自動車部品、包装部材、土木・建築部材などの広範な分野において使用でき、中でも、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイなどの電気部品；回路基板、半導体素子、コネクタなどの電子部品；光ディスク、磁気ディスク、ハードディスクなどの情報記録媒体；光学レンズ、光学プ

リズム、光ファイバー、位相板、拡散板、偏光板などの光学部品；車両用灯具、車両用表示板、車両用外装・内装材などの自動車部品；医薬品容器、食品容器、化粧品容器、食器、包装フィルム、包装パック、シュリンクフィルム（ラベルフィルム）などの包装部材；防水シート、遮水シート、配管材料などの土木、建築部材などに好適に使用することができる。

また、変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii')を含む本発明のコーティング材は、多くの樹脂成形品、特にポリオレフィン樹脂成形品に対する密着性および耐水密着性に優れているので、密着性および耐水密着性に優る塗料、インキ、接着剤、プライマーなどとしても有用である。

請求の範囲

1. (i)内部に環化構造を有し、環化率が30～95%である環化構造含有共役ジエン重合体、または

(ii) α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物が付加した、内部に環化構造を有する共役ジエン重合体であって、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物の付加量が0.1～20重量%であり、環化率が30～95%である変性環化構造含有共役ジエン重合体

を主成分として含む接着剤組成物の層を介して、基体と、該基体を構成する材料とは異なる材料からなる被着体とが接着されてなる複合成形体。

2. 環化構造含有共役ジエン重合体(i)および変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)の重量平均分子量が、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによるポリスチレン換算値で、5,000～600,000の範囲である請求項1に記載の複合成形体。

3. 環化構造含有共役ジエン重合体(i)および変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)のベースとなる共役ジエン重合体が、1,3-ブタジエンおよびイソプレンの中から選ばれた少なくとも一種の単独重合体または共重合体、または1,3-ブタジエンおよびイソプレンの中から選ばれた少なくとも一種70重量%以上と、芳香族ビニル30重量%以下との共重合体である請求項1または2に記載の複合成形体。

4. 環化構造含有共役ジエン重合体(i)および変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)の環化率が50～90%である請求項1～3のいずれかに記載の複合成形体。

5. 変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)の α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物の付加量が0.1～10重量%である請求項1～4のいずれかに記載の複合成形体。

6. 変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)が、(1)共役ジエン重合体を環化し、次いで、得られた環化構造含有共役ジエン重合体(i)に α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物の付加反応をするか、または、(2)共役ジエン重合体に α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物の付加反応をし、次いで、得られた付加反

応生成物を環化することによって、得られるものである請求項1～5のいずれかに記載の複合成形体。

7. 接着剤組成物が環化構造含有共役ジエン重合体(i)を主として含み、基体および被着体の一方が結晶性炭化水素重合体からなる成形体であり、他方が非結晶性炭化水素重合体からなる成形体である請求項1～4のいずれかに記載の複合成形体。

8. 結晶性炭化水素重合体および非結晶性炭化水素重合体が、いずれも、炭素原子と水素原子のみからなる非極性炭化水素重合体である請求項7に記載の複合成形体。

9. 接着剤組成物が、変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)を主として含み、基体および被着体の一方が、そのsp値が $7.8 \sim 9.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ である炭化水素重合体からなる成形体であり、他方が、そのsp値が $9.5 \sim 15.5 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ である炭化水素重合体からなる成形体である請求項1～6のいずれかに記載の複合成形体。

10. 接着剤組成物が、変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)を主として含み、基体および被着体の一方が、炭化水素重合体からなる成形体であり、他方が、炭化水素重合体以外の異種材料からなる成形体である請求項1～6のいずれかに記載の複合成形体。

11. 基体および被着体の一方が、非極性炭化水素重合体からなる成形体であり、他方が、金属、セラミックスおよび天然高分子材料の中から選ばれた異種材料からなる成形体である請求項10に記載の複合成形体。

12. 接着剤組成物が、変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)を主として含み、該変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)の調製に用いた α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物が α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物であって、付加された酸無水物基(I)および該酸無水物基が加水分解して形成されたジカルボン酸基(II)の総量に対する(I)の割合 $\{(I)/[(I)+(II)]\}$ が60重量%以上である請求項1～6のいずれかに記載の複合成形体。

13. α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物が無水マレイン酸である請求項12に記載の複合成形体。

14. 変性環化構造含有共役ジエン重合体(ii)の α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物の付加量が0.1~10重量%であり、環化率が50~90%であり、酸無水物基(I)および該酸無水物基が加水分解して形成されたジカルボン酸基(II)の総量に対する(I)の割合 $\{(I)/[(I)+(II)]\}$ が70重量%以上である請求項12または13に記載の複合成形体。

15. 基体および被着体の一方が、ポリオレフィン系重合体からなる成形体であり、他方が、塗料から形成される塗装層である請求項12~14のいずれかに記載の複合成形体。

16. 基体および被着体の少なくとも一方がシート状成形体である請求項1~15のいずれかに記載の複合成形体。

17. α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物が付加した、内部に環化構造を有する共役ジエン重合体であって、環化率が30~95%であり、 α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物の付加量が0.1~10重量%であり、かつ付加された酸無水物基(I)および該酸無水物基が加水分解して形成されたジカルボン酸基(II)の総量に対する(I)の割合 $\{(I)/[(I)+(II)]\}$ が60重量%以上である変性環化構造含有共役ジエン重合体を含むコーティング剤。

18. 変性環化構造含有共役ジエン重合体の重量平均分子量が、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによるポリスチレン換算値で、5,000~600,000の範囲である請求項17に記載のコーティング剤。

19. 変性環化構造含有共役ジエン重合体の環化率が50~90%であり、 α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物の付加量が0.2~8重量%であり、酸無水物基(I)および該酸無水物基が加水分解して形成されたジカルボン酸基(II)の総量に対する(I)の割合 $\{(I)/[(I)+(II)]\}$ が70重量%以上である請求項17または18に記載のコーティング剤。

20. 接着剤、プライマー、塗料またはインキである請求項17~19のいずれかに記載のコーティング剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B32B27/00, C09J109/00, 5/02, C08F8/46, C09D109/00, 133/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B32B, C09J109/00, 5/00-5/10, C08F8/46-8/48, C09D109/00, 133/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 57-145103 A (Kuraray Co., Ltd.), 08 September, 1982 (08.09.82), Claims; page 2, upper right column; page 4, upper left column (Family: none)	1-20 1-20
X Y	JP 51-12892 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 31 January, 1976 (31.01.76), Claims (Family: none)	1-20 1-20
X Y	JP 58-152063 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 09 September, 1983 (09.09.83), Claims; page 2, upper right column to page 3, upper left column (Family: none)	1-20 1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
20 January, 2003 (20.01.03)

Date of mailing of the international search report
04 February, 2003 (04.02.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10735

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 4242471 A (The Goodyear Tire & Rubber Co.), 30 December, 1980 (30.12.80), Claims; lines 6, 49 to 55 (Family: none)	1-20 1-20
X Y	US 3431235 A (TRW Inc.), 04 March, 1969 (04.03.69), Claims; lines 8, 53 to 62 (Family: none)	1-20 1-20
Y	US 5043395 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 27 August, 1991 (27.08.91), Claims & JP 64-1705 A	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ B32B27/00、C09J109/00、5/02、C08F8/46、 C09D109/00、133/02		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ B32B、C09J109/00、5/00-5/10、C08F8/46-8/48 C09D109/00、133/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPIL		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 57-145103 A (株式会社クラレ)、 1982.09.08、特許請求の範囲、第2頁右上欄、 第4頁左上欄 (ファミリーなし)	1-20 1-20
X Y	JP 51-12892 A (住友化学工業株式会社)、 1976.01.31、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20 1-20
X Y	JP 58-152063 A (旭電化工業株式会社)、 1983.09.09、特許請求の範囲、 第2頁右上欄-第3頁左上欄 (ファミリーなし)	1-20 1-20
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	20.01.03	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 平井 裕彰 電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	US 4 2 4 2 4 7 1 A (The Goodyear Tire & Rubber Company) 、 1 9 8 0 . 1 2 . 3 0、CLAIMS 、 LANE 6 LINE 49-55、 (フアミリーなし)	1-20 1-20
X Y	US 3 4 3 1 2 3 5 A (TRW Inc.) 、 1 9 6 9 . 0 3 . 0 4、CLAIMS 、 LANE 8 LINE 53-62 (フアミリーなし)	1-20 1-20
Y	US 5 0 4 3 3 9 5 A (Nippon Zeon Co., Ltd.) 、 1 9 9 1 . 0 8 . 2 7、CLAIMS & JP 6 4 - 1 7 0 5 A	1-20